

TRANSMITTAL FORM

(to be used for all correspondence after initial filing)

Total Number of Pages in This Submission

Application Number	10/595272
Filing Date	05-05-2006
First Named Inventor	KIM, Eun-il
Art Unit	
Examiner Name	
Attorney Docket Number	W14P1312US

ENCLOSURES (Check all that apply)

- | | | |
|---|--|--|
| <input type="checkbox"/> Fee Transmittal Form
<input type="checkbox"/> Fee Attached
<input type="checkbox"/> Amendment/Reply
<input type="checkbox"/> After Final
<input type="checkbox"/> Affidavits/declaration(s)
<input type="checkbox"/> Extension of Time Request
<input type="checkbox"/> Express Abandonment Request
<input type="checkbox"/> Information Disclosure Statement
<input checked="" type="checkbox"/> Certified Copy of Priority Document(s)
<input type="checkbox"/> Reply to Missing Parts/ Incomplete Application
<input type="checkbox"/> Reply to Missing Parts under 37 CFR 1.52 or 1.53 | <input type="checkbox"/> Drawing(s)
<input type="checkbox"/> Licensing-related Papers
<input type="checkbox"/> Petition
<input type="checkbox"/> Petition to Convert to a Provisional Application
<input type="checkbox"/> Power of Attorney, Revocation
<input type="checkbox"/> Change of Correspondence Address
<input type="checkbox"/> Terminal Disclaimer
<input type="checkbox"/> Request for Refund
<input type="checkbox"/> CD, Number of CD(s) _____
<input type="checkbox"/> Landscape Table on CD | <input type="checkbox"/> After Allowance Communication to TC
<input type="checkbox"/> Appeal Communication to Board of Appeals and Interferences
<input type="checkbox"/> Appeal Communication to TC (Appeal Notice, Brief, Reply Brief)
<input type="checkbox"/> Proprietary Information
<input type="checkbox"/> Status Letter
<input type="checkbox"/> Other Enclosure(s) (please identify below): |
|---|--|--|

Remarks

Certified copy of Korean Patent Application No. 10-2003-0082478 filed November 20, 2003

SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT

Firm Name	BARLOW, JOSEPHS & HOLMES, LTD.		
Signature			
Printed name	Stephen J. Holmes		
Date	8/3/06	Reg. No.	34,621

CERTIFICATE OF TRANSMISSION/MAILING

I hereby certify that this correspondence is being facsimile transmitted to the USPTO or deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on the date shown below:

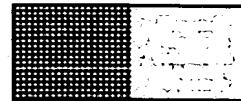
Signature			
Typed or printed name	Cynthia M. Branca	Date	8-3-06

This collection of information is required by 37 CFR 1.5. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.



Issue Number : 5-5-2006-015841388



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0082478

Application Number

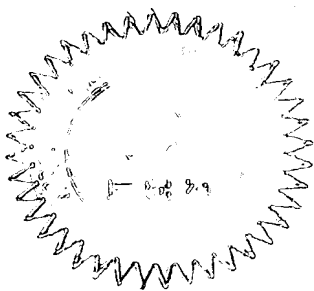
출원년월일 : 2003년 11월 20일

Date of Application NOV 20, 2003

출원인 : 삼성토탈 주식회사

Applicant(s)

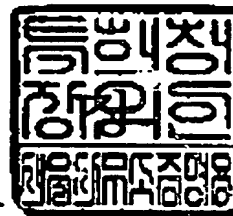
SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS Co., Ltd.



2006년 03월 29일

특허청

COMMISSIONER



◆ This certificate was issued by Korean Intellectual Property Office. Please confirm any forgery or alteration of the contents by an issue number or a barcode of the document below through the KIPOnet- Online Issue of the Certificates' menu of Korean Intellectual Property Office homepage (www.kipo.go.kr). But please notice that the

【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2004.08.18
【제출인】	
【명칭】	삼성아토피나주식회사
【출원인코드】	1-2003-031637-2
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【명칭】	특허법인 원전
【대리인코드】	9-2000-100001-9
【지정된변리사】	임석재, 김동엽, 김예숙
【포괄위임등록번호】	2003-057659-8
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0082478
【출원일자】	2003.11.20
【심사청구일자】	2003.11.20
【발명의 명칭】	아릴옥시기가 포함된 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매 및 이 를 이용한 올레핀 중합방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-2003-0437455-83
【접수일자】	2003.11.20
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음

【취지】 특허법시행규칙 제13조 실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위
와 같 이 제출합니다.

대리인

특허법인 원전 (인)

【수수료】

【보정료】 3,000 원

【추가심사청구료】 0 원

【기타 수수료】 0 원

【합계】 3,000 원

【첨부서류】 1.보정내용을 증명하는 서류_1통

【보정서】

【보정대상항목】 식별번호 10

【보정방법】 정정

【보정내용】

<10>

또한 본 발명에 따르면, 일반식 $MX_{p-(q+r)}(OAr_1)_q(OAr_2)_r$ (여기에서, M은 산화가 4 이상의 주기율표 IV족, V족 또는 VI족 전이금속이고, X는 할로젠 원소이고, Ar_1 및 Ar_2 는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환된 아릴기이고, Ar_1 과 Ar_2 는 서로 연결되지 않으며, p는 M의 산화가로서 4 이상이고, $0 \leq q \leq p$, $0 \leq r \leq p$ 그리고 $2 \leq q+r \leq p$ 이다)으로 표시되는 전이금속 화합물과 일반식 $MgX_{2-m}R_m$ (여기에서, X는 할로젠 원소이고, R은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이며, $0 < m \leq 2$ 이다)으로 표시되는 유기마그네슘 화합물을 반응시키는 것을 포함하는 제조방법에 의해 만들어지는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매를 주촉매로서 사용하고, 일반식 $AlR_nX_{(3-n)}$ (여기에서, R은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, X는 할로젠 원소이며, $1 \leq n \leq 3$ 이다)으로 표시되는 알킬알루미늄 화합물을 조촉매로서 사용하는 올레핀 중합방법이 제공된다.

【보정대상항목】 식별번호 14

【보정방법】 정정

【보정내용】

<14> (여기에서, $m+n=4$ 이고, $R=C_1\sim C_{16}$ 알킬이며, $Ar=C_6\sim C_{30}$ 아릴 또는 치환된 아릴이다)

【보정대상항목】 식별번호 21

【보정방법】 정정

【보정내용】

<21> 상기 유기마그네슘 화합물에 있어서, X는 할로젠 원소로서 F, Cl, Br 또는 I이고, Cl 또는 Br이 바람직하며, R은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이며, $0\leq m\leq 2$ 이다.

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0035
【제출일자】	2003.11.20
【발명의 국문명칭】	아릴옥시기가 포함된 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매 및 이를 이용한 올레핀 중합방법
【발명의 영문명칭】	ZIEGLER-NATTA CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION INCLUDING ARYLOXY GROUP AND METHOD FOR POLYMERIZING OLEFIN USING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성 아토피나 주식회사
【출원인코드】	1-2003-031637-2
【대리인】	
【명칭】	특허법인 원전
【대리인코드】	9-2000-100001-9
【지정된변리사】	임석재, 김동엽, 김예숙
【포괄위임등록번호】	2003-057659-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김은일
【성명의 영문표기】	KIM, EUN IL
【주민등록번호】	611218-1350829
【우편번호】	305-707
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 160-1 한울아파트 102-206
【국적】	KR
【발명자】	

【성명의 국문표기】 장호식
【성명의 영문표기】 CHANG,HO SIK
【주민등록번호】 620117-1261018
【우편번호】 305-728
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 103-1005
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다.

대리인

특허법인 원전 (인)

【수수료】

【기본출원료】	15 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	4 항	237,000 원
【합계】		266,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통	

【요약서】**【요약】**

본 발명은 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매 및 이를 이용한 올레핀 중합방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 두 분자 이상의 아릴옥시기 리간드가 결합된 산화가 4 이상의 주기율표 IV족, V족 또는 VI족 전이금속 화합물을 유기마그네슘 화합물과 반응시켜 산화가 3의 전이금속 화합물로 환원시킨 형태의 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매 및 이를 이용한 올레핀 중합방법에 관한 것이다.

【색인어】

아릴옥시기, 올레핀, 중합, 지글러-나타, 촉매

【명세서】

【발명의 명칭】

아릴옥시기가 포함된 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매 및 이를 이용한 올레핀 중합방법{ZIEGLER-NATTA CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION INCLUDING ARYLOXY GROUP AND METHOD FOR POLYMERIZING OLEFIN USING THE SAME}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매 및 이를 이용한 올레핀 중합방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 두 분자 이상의 아릴옥시기 리간드가 결합된 산화가 4 이상의 주기율표 IV족, V족 또는 VI족 전이금속 화합물을 유기마그네슘 화합물과 반응시켜 산화가 3의 전이금속 화합물로 환원시킨 형태의 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매 및 이를 이용한 올레핀 중합방법에 관한 것이다.

<2> 전이금속 화합물을 촉매로 하여 올레핀을 중합하는 올레핀 중합 반응에 있어서, 미국 특허 제4,894,424호에는 3가의 IV족 전이금속 화합물을 이용한 에틸렌 중합체 및 에틸렌 공중합체 제조방법이 개시되어 있다. 이 촉매는 최소한 산화수가 4가 이상인 IV, V, VI의 전이금속 화합물, 예를 들면, $Ti(OR)_3Cl$ 의 구조를 갖는 티타늄 화합물과, 마그네슘(Mg) 및 알킬염화물(RCl)로 만들어진 $RMgCl$ 의 구조를 갖는 그리냐드 화합물과의 환원 반응에 의해 제조된다(식 1).



<4> (여기에서, $\text{R}=\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 알킬이고, X는 할로젠 원소이며, $m+n=4$ 이다)

<5> 이러한 촉매는 그리냐드 화합물에 의한 환원반응으로 만들어진 촉매이기 때문에, 촉매에 함유된 티타늄 금속중 80 %이상이 산화수 3가인 상태(Ti^{3+})로 존재한다.

<6> 또한, 최근에는 비메탈로센계(non-metallocene) 촉매에 아릴옥시 리간드를 사용한 예가 많이 보고되고 있다. 미국의 *J. Am. Chem. Soc.* 제117호 3008면에는 티타나 지르코늄 전이금속에 1,1'-바이-2,2'-나프톡시 리간드(1,1'-bi-2,2'-naphthol)를 결합시킨 화합물 및 그 유도체를 사용한 올레핀 중합용 촉매가 개시되어 있고, 일본공개특허 평6-340711호 및 유럽특허 EP 0606125 A2호에는, 티탄할라이드 및 지르코늄할라이드 화합물의 할라이드 리간드를 킬레이트된 페녹시기로 치환하여 고분자량의 폴리머를 생성하면서도 분자량 분포가 좁은 올레핀 중합용 킬레이트 촉매가 개시되어 있다. 또한, 미국의 *Macromolecules* 제15호 5069면 및 제30호 1562면에는, 비스페놀계(bis-phenolato) 리간드 티타늄 화합물을 주촉매로 하고 메틸알루미늄옥산(methylaluminoxane, 이하 MAO)을 조촉매로 사용한 에틸렌 중합용 촉매가 개시되어 있다.

<7> 그러나, 상기한 종래의 티탄 및 지르코늄 화합물을 이용한 비메탈로센계열의 올레핀 중합용 킬레이트 촉매는, 값비싼 MAO 또는 보론(Boron) 화합물을 조촉매로 사용해야 하는 단점이 있으며, 두개의 아릴옥시기가 서로 연결되어 있는 구조라서

그 제조 및 변용이 용이하지 않다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 본 발명은, 상기와 같은 선행 기술들의 문제점들을 해결하고자, 서로 연결되지 않은 두 분자 이상의 아릴옥시기 리간드를 촉매 분자 내에 도입함으로써, 아릴옥시기 리간드 도입에 따른 효과를 나타내는 동시에 그 제조 및 변용을 용이하게 하고, 값비싼 MAO 또는 보론 화합물을 조촉매로 사용하지 않으면서도, 기존에 알려진 3가의 IV족 전이금속 화합물 촉매보다 활성이 현저히 증가된 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매 및 이를 이용한 올레핀 중합방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성】

<9> 본 발명에 따르면, 일반식 $MX_{p-(q+r)}(OAr_1)_q(OAr_2)_r$ (여기에서, M은 산화가 4 이상의 주기율표 IV족, V족 또는 VI족 전이금속이고, X는 할로젠 원소이며, Ar_1 및 Ar_2 는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환된 아릴기이고, Ar_1 과 Ar_2 는 서로 연결되지 않으며, p는 M의 산화가로서 4 이상이고, $0 \leq q \leq p$, $0 \leq r \leq p$ 그리고 $2 \leq q+r \leq p$ 이다)으로 표시되는 전이금속 화합물과 일반식 $MgX_{2-m}R_m$ (여기에서, X는 할로젠 원소이고, R은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이며, $0 < m \leq 2$ 이다)으로 표시되는 유기마그네슘 화합물을 반응시키는 것을 포함하는 제조방법에 의해 만들어지는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매가 제공된다.

<10> 또한 본 발명에 따르면, 일반식 $MX_{p-(q+r)}(OAr_1)_q(OAr_2)_r$ (여기에서, M은 산화가

4 이상의 주기율표 IV족, V족 또는 VI족 전이금속이고, X는 할로젠 원소이고, Ar₁ 및 Ar₂는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환된 아릴기이고, Ar₁과 Ar₂는 서로 연결되지 않으며, p는 M의 산화가로서 4 이상이고, 0 ≤ q ≤ p, 0 ≤ r ≤ p 그리고 2 ≤ q + r ≤ p이다)으로 표시되는 전이금속 화합물과 일반식 MgX_{2-m}R_m(여기에서, X는 할로젠 원소이고, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, 0 < m ≤ 2이다)으로 표시되는 유기마그네슘 화합물을 반응시키는 것을 포함하는 제조방법에 의해 만들어지는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매를 주촉매로서 사용하고, 일반식 AlR_nX_(3-n)(여기에서, R은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, X는 할로젠 원소이며, 1 ≤ n ≤ 3이다)으로 표시되는 알킬알루미늄 화합물을 조촉매로서 사용하는 올레핀 중합방법이 제공된다.

<11> 본 발명에 따른 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매 및 이를 이용한 올레핀 중합방법에 대하여, 이하에서 보다 상세히 설명한다.

<12> 본 발명의 바람직한 구체에는, (식 2)에 예시된 바와 같이, 촉매의 활성을 높이기 위하여 아릴옥시기로 치환된 전이금속 화합물과 그리냐드 방법으로 만들어진 유기마그네슘 염화물(RMgX)이나 유기마그네슘(MgR₂)과 같은 유기마그네슘 화합물과의 환원반응에 의해 제조된 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매 및 이를 이용하여 알파-올레핀을 중합하는 방법에 관한 것이다.

<13>
$$\text{Ti}(\text{OAr})_m\text{Cl}_n + \text{RMgX} \rightarrow (\text{ArO})_{m-1}\text{TiCl}_n : (\text{식 } 2)$$

<14> (여기에서, m+n=4이고, R=C₁~C₆ 알킬이며, Ar=C₆~C₃₀ 아릴 또는 치환된 아릴이

다)

<15> 본 발명에 따른 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매의 제조에 대한 바람직한 구체예는 다음과 같다.

<16> 본 발명의 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매는, 헵탄과 같은 지방족 탄화수소 용매 중에서 테트라하이드로퓨란, 에테르 등과 같은 전자공여체 화합물의 존재하에 일반식 $MX_{p-(q+r)}(OAr_1)_q(OAr_2)_r$ 로 표시되는 전이금속 화합물과 일반식 MgX_2-mR_m 으로 표시되는 유기마그네슘 화합물을 반응시키므로써 제조된다.

<17> 상기 반응에 있어서, 반응온도가 60℃ 미만이면 반응이 원활하게 일어나지 않고, 90℃를 초과하면 반응효율이 떨어진다. 따라서, 반응온도는 60~90℃인 것이 바람직하다.

<18> 상기 전이금속 화합물에 있어서, M은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W 등과 같은 산화가 4 이상의 주기율표 IV족, V족 또는 VI족 전이금속으로서, 산화가가 4인 Ti인 것이 바람직하다.

<19> 또한 상기 전이금속 화합물에 있어서, X는 할로젠 원소로서 F, Cl, Br 또는 I이고, Cl, Br 또는 I가 바람직하며, Cl가 보다 바람직하다.

<20> 또한 상기 전이금속 화합물에 있어서, 아릴옥시기인 Ar_1 및 Ar_2 는 촉매의 활성을 높이기 위해 전이금속 화합물 내에 포함되며, Ar_1 및 Ar_2 는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환된 아릴기이고, Ar_1 과 Ar_2 는 서로 연결되지 않으며, 전이금속

화합물 1분자 내에 2개 이상의 아릴옥시기가 포함된다.

<21> 상기 유기마그네슘 화합물에 있어서, X는 할로젠 원소로서 F, Cl, Br 또는 I
이고, Cl 또는 Br이 바람직하며, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, $0 \leq m \leq 2$ 이다.

<22> 상기 유기마그네슘 화합물은 금속 마그네슘과 일반식 RX로 표시되는 알킬
할라이드를 $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ 에서, 더 바람직하게는 $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 에서 반응시키므로써 제조될
수 있다. 여기에서, R과 X는 상기 유기마그네슘 화합물에서 정의된 것과 동일하며,
이 경우에 반응물은 다음과 같은 몰비로 반응시키는 것이 바람직하다.

<23> $0.5 \leq \text{알킬 할라이드} / \text{Mg} \leq 10$

<24> 보다 바람직하게는

<25> $1 \leq \text{알킬 할라이드} / \text{Mg} \leq 2$

<26> 상기 전이금속 화합물과 유기마그네슘 화합물간의 반응은, 일반식 RX로 표시
되는 알킬 할라이드의 존재하에서 수행되는 것이 바람직하다. 여기에서, R과 X는
상기 유기마그네슘 화합물에서 정의된 것과 동일하다. 이들 화합물들은 다음과 같
은 몰비로서 사용되는 것이 바람직하다.

<27> $0.1 \leq \text{전이금속 화합물} / \text{유기마그네슘 화합물} \leq 0.5$ 그리고

<28> $1 \leq \text{알킬 할라이드} / \text{유기마그네슘 화합물} \leq 2$

<29> 또는

<30> $0.1 \leq \text{전이금속 화합물} / \text{유기마그네슘 화합물} (\text{MgR}_2) \leq 0.5$ 그리고

<31> $2 \leq \text{알킬 할라이드} / \text{유기마그네슘 화합물} (\text{MgR}_2) \leq 4$

- <32> 상기 전이금속 화합물/유기마그네슘 화합물의 몰비가 0.1 미만이면 충분한 중합활성을 얻을 수 없고, 0.5를 초과하면 환원반응을 원하는 수준에서 제어하기가 힘들어진다.
- <33> 사용되는 용매에 따라서 또는 다른 필요에 따라서, 유기마그네슘 화합물은 에테르와 같은 전자공여체 화합물과의 착체 형태로서 사용될 수 있다.
- <34> 촉매제조시 사용되는 지방족 탄화수소로는 헥산, 헵탄, 프로판, 아이소부탄, 옥탄, 데칸, 케로센 등이 있으며, 헥산 또는 헵탄이 특히 바람직하다. 촉매제조시 사용되는 전자공여체 화합물로는 메틸포르메이트, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 아세톤, 메틸에틸케톤 등이 있으며, 테트라하이드로퓨란 또는 에테르가 바람직하다.
- <35> 본 발명의 올레핀 중합방법에서는, 본 발명의 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매를 주촉매로서 사용하고, 일반식 $AlR_nX_{(3-n)}$ 으로 표시되는 알킬알루미늄 화합물을 조촉매로서 사용한다.
- <36> 상기 알킬알루미늄 화합물에 있어서, R은 탄소수 1 내지 16의 알킬기, 바람직하게는 탄소수 2 내지 12의 알킬기이고, X는 할로젠 원소이며, $1 \leq n \leq 3$, 바람직하게는 $n=3$ 이다. 바람직한 알킬알루미늄 화합물의 종류로는 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리노말프로필알루미늄, 트리노말부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리노말헥실알루미늄, 트리노말옥틸알루미늄, 트리2-메틸펜틸알루미늄 등이 있으며, 트리에틸알루미늄, 트리노말헥실알루미늄 또는 트리노말옥틸알루미늄이

특히 바람직하다.

<37> 이러한 알킬알루미늄 화합물은 슬러리공정 또는 기상공정 또는 용액공정 등에서 각 공정의 특성 및 원하는 고분자 특성에 따라서 다음과 같은 몰비로 반응시키는 것이 바람직하다.

<38> $0.5 \leq \text{알킬알루미늄 화합물} / \text{전이금속 화합물} \leq 500$

<39> 보다 바람직하게는

<40> $10 \leq \text{알킬알루미늄 화합물} / \text{전이금속 화합물} \leq 100$

<41> 상기 알킬알루미늄 화합물/전이금속 화합물의 몰비가 0.5 미만이면 충분한 중합활성을 얻을 수 없고, 500을 초과하면 더 이상의 중합활성 향상 효과가 얻어지지 않는다.

<42> 본 발명에서 중합은, 일반적으로 15bar 이하의 압력 및 40~150℃의 온도에서 실시된다. 중합은 포화지방족 탄화수소와 같은 액체 희석액 내에 에틸렌 및/또는 가능하게는 다른 올레핀으로 구성된 모노머를 투입함으로써 수행되며, 희석액이 없는 경우에는 기체상의 모노머를 직접 촉매 시스템과 접촉시켜 수행된다. 중합은 일반적으로 수소와 같은 사슬성장 억제제의 존재하에 수행되며, 이 사슬성장 억제제는 반응에 사용되는 올레핀의 1~80부피%의 범위 내에서 사용된다.

<43> 또한, 촉매 시스템은 다른 방법으로도 구성될 수 있다. 촉매는 티타늄과 같은 전이금속, 마그네슘 및 할로젠으로 구성된 고체촉매로서 중합 반응기에 직접 투입되거나, 지방족 탄화수소와 같은 불활성 액체 내에서 하나 또는 그 이상의 올레

편의 전중합에 의해 제조된 전중합체(prepolymer)의 형태로 반응기에 투입될 수 있다. 조촉매인 알킬알루미늄 화합물은 중합 반응기에 직접 투입될 수 있다.

<44> 이하 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 상세히 설명하나, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

<45> 실시예 1 : 촉매 제조

<46> 마그네슘 12.7g(0.525몰)과 요오드 1.4g(0.005몰)을 기계식 교반기가 장착된 1리터의 4구 플라스크 내에서 450ml의 정제된 헵탄에 현탁시켰다. 이 혼합물의 온도를 80℃로 상승시키고, 비스(2,6-디이소프로필페녹시)티타늄디클로라이드 56.6g(0.12몰)을 150ml의 헵탄에 녹여서 주입한 다음, 1-클로로부탄 84.1ml(0.8몰)을 일정한 속도로 적가하였다. 주입 완료후 2시간의 추가반응을 실시하여 촉매를 얻었다. 얻어진 촉매를 충분한 헥산으로 4회 세척을 한 후, 정제된 헥산에 슬러리 상태로 보관하였다. 촉매 슬러리내의 성분 분석결과는 다음과 같다.

<47> 슬러리 내 티타늄 총합량 : 4.4중량%

<48> 총 티타늄 중 산화수 3가 티타늄 함량 : 75중량%

<49> 실시예 2 : 촉매 제조

<50> 마그네슘 12.7g(0.525몰)과 요오드 1.4g(0.005몰)을 기계식 교반기가 장착된 1리터의 4구 플라스크 내에서 600ml의 정제된 헵탄에 현탁시켰다. 이 혼합물의 온도를 80℃로 상승시키고, 비스(2-메틸-6-터트부틸페녹시)티타늄디클로라이드 53.3g(0.12몰)을 150 ml의 헵탄에 녹여서 주입한 다음, 1-클로로부탄

84.1ml(0.8몰)를 일정한 속도로 적가하였다. 주입 완료후 2시간의 추가반응을 실시하여 촉매를 얻었다. 얻어진 촉매를 충분한 헥산으로 4회 세척을 한 후, 정제된 헥산에 슬러리 상태로 보관하였다. 촉매 슬러리내의 성분 분석결과는 다음과 같다.

<51> 슬러리 내 티타늄 총합량 : 5.9중량%

<52> 총 티타늄 중 산화수 3가 티타늄 함량 : 79중량%

<53> 비교예 1 : 촉매 제조

<54> 마그네슘 12.7g(0.525몰)과 요오드 1.4g(0.005몰)을 기계식 교반기가 장착된 1리터의 4구 플라스크 내에서 600ml의 정제된 헵탄에 현탁시켰다. 이 혼합물의 온도를 80℃로 상승시키고, 티타늄프로폭사이드 15.2ml(0.056몰), 사염화티탄 7.2ml(0.065몰)을 주입한 다음, 1-클로로부탄 84.1ml(0.8몰)를 일정한 속도로 적가하였다. 주입 완료후 2시간의 추가반응을 실시하여 촉매를 얻었다. 얻어진 촉매를 충분한 헥산으로 4회 세척을 한 후, 정제된 헥산에 슬러리 상태로 보관하였다. 촉매 슬러리내의 성분 분석결과는 다음과 같다.

<55> 슬러리 내 티타늄 총합량 : 7.3중량%

<56> 총 티타늄 중 산화수 3가 티타늄 함량 : 85중량%

<57> 실시예 3 : 에틸렌 중합

<58> 교반기 및 가열/냉각 장치가 완비된 2리터의 스테인레스스틸 반응기에 1000 ml의 정제된 헥산을 주입하였다. 반응기는 사용 전에 순수한 질소에 의해 충분히 세척되었다. 다음으로, 조촉매로서 반응기에 1.0몰 농도로 헥산에 희석된 트리노말

옥틸알루미늄(TnOA) 2cc를 주입하고, 주축매로서 실시예 1에서 제조된 촉매 슬러리 4.5ml(6밀리몰)를 반응기에 주입하였다. 반응기 온도를 80℃까지 상승시킨 후, 수소 66psig를 공급하고, 반응기의 전체 압력이 187psig가 되도록 에틸렌을 충분히 공급한 다음, 1000rpm의 속도로 교반하면서 반응을 시작하였다. 반응 중 지속적으로 에틸렌을 공급하여 반응기의 전체 압력을 187psig로 일정하게 유지하면서 1시간 동안 중합시켰다. 반응 종결후, 에탄올을 약 10cc 주입하여 촉매 활성을 억제함으로써 반응을 종결시켰다. 얻어진 중합체는 여과기로 분리하고, 일정시간 건조하여 133.5g의 폴리에틸렌을 수득하였다.

<59> 실시예 4 : 에틸렌 중합

<60> 주축매로서 실시예 2에서 제조된 촉매 슬러리 4.5ml(6밀리몰)를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다. 그 결과 48.8g의 폴리에틸렌을 수득하였다.

<61> 실시예 5 : 에틸렌 중합

<62> 조축매로서 1.0몰 농도로 헥산에 희석된 트리에틸알루미늄(TEA) 2cc를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다. 그 결과 76.4g의 폴리에틸렌을 수득하였다.

<63> 실시예 6 : 에틸렌 중합

<64> 주축매로서 실시예 2에서 제조된 촉매 슬러리 4.5ml(6밀리몰)를 사용하였다는 점과 조축매로서 1.0몰 농도로 헥산에 희석된 트리에틸알루미늄(TEA) 2cc를 사

용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다. 그 결과 73.8g의 폴리에틸렌을 수득하였다.

<65> 비교예 2 : 에틸렌 중합

<66> 주촉매로서 비교예 1에서 제조된 촉매 슬러리 4.5ml(6밀리몰)를 사용하였다는 점과 조촉매로서 1.0몰 농도로 헥산에 희석된 트리에틸알루미늄(TEA) 2cc를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 중합을 실시하였다. 그 결과 40.0g의 폴리에틸렌을 수득하였다.

<67> 상기 실시예 3~6과 비교예 2의 촉매 시스템들의 중합활성 및 얻어진 폴리에틸렌들의 용융지수와 겔보기 밀도를 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<68> [표 1] 에틸렌 중합 결과

	중합활성(kg PE)	용융지수(g/10분)	겔보기 밀도(g/cc)
실시예 3	22.99	3.63	0.31
실시예 4	8.40	1.37	0.30
실시예 5	13.16	2.08	0.29
실시예 6	12.71	4.81	0.30
비교예 2	4.13	0.7	0.26

<70> 상기에서, 중합활성은, 촉매 내 Ti 단위g당, 중합시간당, 압력당 폴리에틸렌 수득량을 kg로 환산하므로써 나타내었다.

<71> 또한 용융지수(Melt Index)는, ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg/10분의 조건으로 측정하였다.

【발명의 효과】

<72> 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 아릴옥시 리간드를 산화가 4가 이상의 전이

금속 화합물에 도입하여 유기마그네슘 화합물로 환원한 지글러-나타 촉매는 기존의 촉매에 비하여 2~5배 증가한 중합활성을 보인다. 또한, 본 발명에 따르면, 생산공정에서 중요한 물성 중의 하나인 겉보기 밀도가 증가하는 효과도 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

일반식 $MX_{p-(q+r)}(OAr_1)_q(OAr_2)_r$ (여기에서, M은 산화가 4 이상의 주기율표 IV족, V족 또는 VI족 전이금속이고, X는 할로젠 원소이며, Ar_1 및 Ar_2 는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환된 아릴기이고, Ar_1 과 Ar_2 는 서로 연결되지 않으며, p는 M의 산화가로서 4 이상이고, $0 \leq q \leq p$, $0 \leq r \leq p$ 그리고 $2 \leq q+r \leq p$ 이다)으로 표시되는 전이금속 화합물과 일반식 $MgX_{2-m}R_m$ (여기에서, X는 할로젠 원소이고, R은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이며, $0 < m \leq 2$ 이다)으로 표시되는 유기마그네슘 화합물을 반응시키는 것을 포함하는 제조방법에 의해 만들어지는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 전이금속 화합물과 상기 유기마그네슘 화합물은 $0.1 \leq \text{전이금속 화합물} / \text{유기마그네슘 화합물} \leq 0.5$ 의 몰비로 60~90℃에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매.

【청구항 3】

일반식 $MX_{p-(q+r)}(OAr_1)_q(OAr_2)_r$ (여기에서, M은 산화가 4 이상의 주기율표 IV족, V족 또는 VI족 전이금속이고, X는 할로젠 원소이며, Ar_1 및 Ar_2 는 탄소수 6 내지 30

의 아릴기 또는 치환된 아릴기이고, Ar_1 과 Ar_2 는 서로 연결되지 않으며, p 는 M 의 산화가로서 4 이상이고, $0 \leq q \leq p$, $0 \leq r \leq p$ 그리고 $2 \leq q+r \leq p$ 이다)으로 표시되는 전이 금속 화합물과 일반식 $MgX_{2-m}R_m$ (여기에서, X 는 할로젠 원소이고, R 은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이며, $0 < m \leq 2$ 이다)으로 표시되는 유기마그네슘 화합물을 반응시키는 것을 포함하는 제조방법에 의해 만들어지는 올레핀 중합용 지글러-나타 촉매를 주촉매로서 사용하고,

일반식 $AlR_nX_{(3-n)}$ (여기에서, R 은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, X 는 할로젠 원소이며, $1 \leq n \leq 3$ 이다)으로 표시되는 알킬알루미늄 화합물을 조촉매로서 사용하는 올레핀 중합방법.

【청구항 4】

제3항에 있어서,

상기 알킬알루미늄 화합물은 $0.5 \leq \text{알킬알루미늄 화합물} / \text{전이금속 화합물} \leq 500$ 의 몰비로 사용하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합방법.